

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-295161

(43)公開日 平成5年(1993)11月9日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 J 9/26	1 0 2	7148-4F		
	C E T	7148-4F		
C 0 8 F 4/42	M F E	7167-4C		
12/02	M J T	7211-4J		
12/08	M J T	7211-4J		

審査請求 未請求 請求項の数4(全17頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-122830

(22)出願日 平成4年(1992)4月17日

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 田崎 稔典

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72)発明者 町田 修司

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(74)代理人 弁理士 大谷 保

(54)【発明の名称】 多孔質ポリスチレン系材料の製造方法

(57)【要約】

【目的】 シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体もしくは共重合体と熱可塑性重合体が均一に分散したポリスチレン系樹脂組成物から多孔質ポリスチレン系材料を効率的に製造する方法を開発すること。

【構成】 (A) チタン化合物等の遷移金属化合物成分と(B) アルミノキサン、(C) 該遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物成分あるいは

(D) 有機アルミニウム化合物を主成分とする触媒を用いて、スチレン系モノマーを(共)重合するにあたり、該スチレン系モノマー又は炭化水素系溶媒に溶解した熱可塑性重合体の溶液中で(共)重合させてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体もしくは共重合体と熱可塑性重合体が均一に分散してなるポリスチレン系樹脂組成物を調製し、次いで、該樹脂組成物を成形後、熱可塑性重合体を除去する多孔質ポリスチレン系材料の製造方法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 スチレン系モノマー又は炭化水素系溶媒に溶解した熱可塑性重合体の溶液中で、スチレン系モノマーを、

① (A) 遷移金属化合物及び (B) アルミノキサンを主成分とする触媒

② (A) 遷移金属化合物及び (C) 該遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物を主成分とする触媒

③ (A) 遷移金属化合物, (B) アルミノキサン及び (D) 有機アルミニウム化合物を主成分とする触媒

あるいは

④ (A) 遷移金属化合物, (C) 該遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物及び (D) 有機アルミニウム化合物を主成分とする触媒

の存在下で重合もしくは共重合してポリスチレン系樹脂組成物を調製し、次いで、該樹脂組成物を成形後、熱可塑性重合体を溶解する炭化水素系溶媒で処理し、該熱可塑性重合体を除去することを特徴とする多孔質ポリスチレン系材料の製造方法。

【請求項2】 スチレン系モノマーが、一般式 (I)

【化1】



〔式中、R' は水素原子、ハロゲン原子又は炭素原子、酸素原子あるいはケイ素原子のいずれか1種以上を含む置換基を示し、mは1～5の整数を示す。但し、mが複数である時は、R' は同一でも異なってもよい。〕で表わされることを特徴とする請求項1記載の多孔質ポリスチレン系材料の製造方法。

【請求項3】 ポリスチレン系樹脂組成物がシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体もしくはスチレン系共重合体を含有することを特徴とする請求項1または2記載の多孔質ポリスチレン系材料の製造方法。

【請求項4】 ポリスチレン系樹脂組成物中の熱可塑性重合体の含有量が1～90重量%であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の多孔質ポリスチレン系材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は多孔質ポリスチレン系材料の製造方法に関し、詳しくはシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体もしくはスチレン系共重合体と熱可塑性重合体が均一に分散したポリスチレン系樹脂組成物から、限外濾過膜、超精密濾過膜、逆浸透膜、イオン交換膜、ガス分離膜、透析膜などの多孔質分離材として有用な耐熱性、耐溶剤性に優れた多孔質ポリスチレン系材料を効率的に製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来からラジカル重合法などにより製造されるスチレン系重合体は、種々の成形法によって様々な形状のものに成形され、家庭電気器具、事務機器、家庭用品、包装容器、玩具、家具、合成紙その他産業資材などとして幅広く用いられているが、その立体構造がアタクチック構造を有しており、耐熱性、耐薬品性に劣るという欠点があった。

【0003】ところで、本発明者らの研究グループは、このようなアタクチック構造のスチレン系重合体の欠点を解消したものと、先般、シンジオタクティシティーの高いスチレン系重合体の開発に成功し、さらにこのスチレンモノマーと他の成分を共重合したスチレン系重合体を開発した (特開昭62-104818号公報、同63-241009号公報)。これらのシンジオタクチック構造のスチレン系重合体あるいは共重合体は、耐熱性、耐薬品性及び電気的特性に優れ、他方面にわたる応用が期待されている。

【0004】これらの応用分野の一つとして、シンジオタクチックポリスチレンの耐熱性、耐水安定性、耐溶剤性を生かし、限外濾過や逆浸透などの分離手段用に有用な微多孔性膜がある。例えば、特開平2-4840号公報には、シンジオタクチックビニル芳香族ポリマーの微細孔性非対称膜及びその製造方法について、特に、ビニル芳香族ポリマーがポリスチレンの場合が開示されている。この開示技術によれば、(a) 昇温下で、シンジオタクチックポリスチレンと極性非プロトン溶媒からなる溶液を形成し、(b) 溶液中のシンジオタクチックポリスチレンを溶解状態に保持するように、該溶液を過冷却し、(c) 次いで、該溶液を膜状に形成し、(d) しかる後に相分離及び細孔形成を行うことを特徴としている。しかしながら、この方法では、1) 重合体を一度溶解させ、2) 溶解状態を保持できるような条件の下で過冷却し、3) さらに、膜状にする操作を含んでいる。このことから、まとまった量の調製には、大量の溶媒が必要となり、該重合体の溶解状態を保持したまま過冷却を行う技術及び装置、加えて製膜する装置が必要となり、経済的、効率的見地から実用にはなお困難な点がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、本発明者らは、上記現状を鑑みて、シンジオタクチックポリスチレン本来の結晶性を保持し、該ポリスチレンと特定の熱可塑性重合体とが、高度に均一に分散し、かつ製造効率の良好なスチレン系樹脂組成物及びその製造方法を開発した。さらに、この新たに開発したスチレン系樹脂組成物について、多孔質分離材を開発すべく鋭意研究を重ねた。その結果、特定の触媒を用い、スチレン系モノマー又は炭化水素系溶媒に溶解した熱可塑性重合体の溶液中で、スチレン系モノマーを (共) 重合させてポリスチレン系樹脂組成物を調製し、成形後、熱可塑性重合体を除

去することによって、目的を達成できることを見出した。本発明はかかる知見に基いて完成したものである。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、スチレン系モノマー又は炭化水素系溶媒に溶解した熱可塑性重合体の溶液中で、スチレン系モノマーを、

① (A) 遷移金属化合物及び (B) アルミノキサンを主成分とする触媒

② (A) 遷移金属化合物及び (C) 該遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物を主成分とする触媒

③ (A) 遷移金属化合物、(B) アルミノキサン及び (D) 有機アルミニウム化合物を主成分とする触媒あるいは

④ (A) 遷移金属化合物、(C) 該遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物及び (D) 有機アルミニウム化合物を主成分とする触媒

の存在下で重合もしくは共重合してポリスチレン系樹脂組成物を調製し、次いで、該樹脂組成物を成形後、熱可塑性重合体を溶解する炭化水素系溶媒で処理し、該熱可塑性重合体を除去することを特徴とする多孔質ポリスチレン系材料の製造方法を提供するものである。

【0007】先ず、本発明の方法で使用できるスチレン系モノマーは、スチレン及び／又はスチレン誘導体を指称する。ここで、スチレン誘導体からなるスチレン系モノマーとしては、各種のものがあるが、好ましいものとしては、一般式 (I)

#### 【0008】

##### 【化2】



(R<sup>1</sup>)<sub>m</sub>

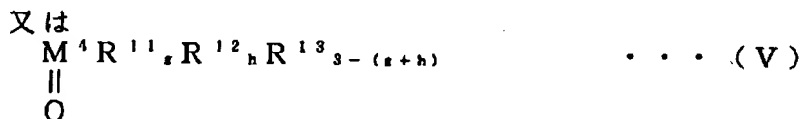
... (I)

【0009】〔式中、R<sup>1</sup>は水素原子、ハロゲン原子又は炭素原子、酸素原子あるいはケイ素原子のいずれか1種以上を含む置換基を示し、mは1～5の整数を示す。但し、mが複数である時は、R<sup>1</sup>は同一でも異なってもよい。〕で表わされるスチレン系モノマーを挙げることができる。

【0010】この一般式 (I) で表わされるスチレン系モノマーにおいて、R<sup>1</sup>は前述の如く各種の置換基を表すが、ここで、ハロゲン原子としては、塩素、フッ素、臭素、沃素を挙げることができる。また、炭素原子を含む置換基の具体例としてはメチル基、エチル基、イソプロピル基、ターシャリーブチル基などの炭素数1～20のアルキル基あるいはクロロエチル基、ブromoエチル基などの炭素数1～20のハロゲン置換アルキル基がある。さらにまた、炭素原子とケイ素原子を含む置換基の具体例としてはトリメチルシリル基などの炭素数1～20のアルキルシリル基が挙げられる。

【0011】このスチレン系モノマーの具体例としては、スチレン、p-メチルスチレン；o-メチルスチレン；m-メチルスチレン；2, 4-ジメチルスチレン；2, 5-ジメチルスチレン；3, 4-ジメチルスチレン；3, 5-ジメチルスチレン；p-ターシャリーブチルスチレンなどのアルキルスチレン、p-クロロスチレン；m-クロロスチレン；o-クロロスチレン；p-ブromosチレン；m-ブromosチレン；o-ブromosチレン；p-フルオロスチレン；m-フルオロスチレン；o-フルオロスチレン；o-メチル-p-フルオロスチレンなどのハロゲン化スチレン、4-ビニルビフェニル；3-ビニルビフェニル；2-ビニルビフェニルなどのビニルビフェニル類、1-(4-ビニルフェニル)-ナフタレン；2-(4-ビニルフェニル)-ナフタレン；1-(3-ビニルフェニル)-ナフタレン；2-(3-ビニルフェニル)-ナフタレン；1-(2-ビニルフェニル)-ナフタレン；2-(2-ビニルフェニル)-ナフタレンなどのビニルフェニルナフタレン類、1-(4-ビニルフェニル)-アントラセン；2-(4-ビニルフェニル)-アントラセン；9-(4-ビニルフェニル)-アントラセン；1-(3-ビニルフェニル)-アントラセン；2-(3-ビニルフェニル)-アントラセン；9-(3-ビニルフェニル)-アントラセン；1-(2-ビニルフェニル)-アントラセン；2-(2-ビニルフェニル)-アントラセン；9-(2-ビニルフェニル)-アントラセンなどのビニルフェニルアントラセン類、1-(4-ビニルフェニル)-フェナントレン；2-(4-ビニルフェニル)-フェナントレン；3-(4-ビニルフェニル)-フェナントレン；4-(4-ビニルフェニル)-フェナントレン；9-(4-ビニルフェニル)-フェナントレン；1-(3-ビニルフェニル)-フェナントレン；2-(3-ビニルフェニル)-フェナントレン；3-(3-ビニルフェニル)-フェナントレン；4-(3-ビニルフェニル)-フェナントレン；9-(3-ビニルフェニル)-フェナントレン；1-(2-ビニルフェニル)-フェナントレン；2-(2-ビニルフェニル)-フェナントレン；3-(2-ビニルフェニル)-フェナントレン；4-(2-ビニルフェニル)-フェナントレン；9-(2-ビニルフェニル)-フェナントレンなどのビニルフェニルフェナントレン類、1-(4-ビニルフェニル)-ピレン；2-(4-ビニルフェニル)-ピレン；1-(3-ビニルフェニル)-ピレン；2-(3-ビニルフェニル)-ピレン；1-(2-ビニルフェニル)-ピレン；2-(2-ビニルフェニル)-ピレンなどのビニルフェニルピレン類、4-ビニル-p-ターフェニル；4-ビニル-m-ターフェニル；4-ビニル-o-ターフェニル；3-ビニル-p-ターフェニル；3-ビニル-m-ターフェニル；3-ビニル-o-ターフェニル；2-ビニル-p-ターフェニル；2-ビニル-m-ターフェニル；2-ビニル-o-

ターフェニルなどのビニルターフェニル類、4-(4-ビニルフェニル)-p-ターフェニルなどのビニルフェニルターフェニル類、4-ビニル-4'-メチルビフェニル；4-ビニル-3'-メチルビフェニル；4-ビニル-2'-メチルビフェニル；2-メチル-4-ビニルビフェニル；3-メチル-4-ビニルビフェニルなどのビニルアルキルビフェニル類、4-ビニル-4'-フルオロビフェニル；4-ビニル-3'-フルオロビフェニル；4-ビニル-2'-フルオロビフェニル；4-ビニル-2-フルオロビフェニル；4-ビニル-3-フルオロビフェニル；4-ビニル-4'-クロロビフェニル；4-ビニル-3'-クロロビフェニル；4-ビニル-2'-クロロビフェニル；4-ビニル-2-クロロビフェニル；4-ビニル-3-クロロビフェニル；4-ビニル-4'-ブromoビフェニル；4-ビニル-3'-ブromoビフェニル；4-ビニル-2'-ブromoビフェニル；4-ビニル-2-ブromoビフェニル；4-ビニル-3-ブromoビフェニルなどのハロゲン化ビニルビフェニル類、4-ビニル-4'-トリメチルシリルビフェニルなどのトリアルキルシリルビフェニル類、p-クロロエチルスチレン；m-クロロエチルスチレン；o-クロロエチルスチレンなどのハロゲン置換アルキルスチレン、p-トリメチルシリルスチレン；m-トリメチルシリルスチレン；o-トリメチルシリルスチレン；p-トリエチルシリルスチレン；m-トリエチルシリルスチレン；o-トリエチルシリルスチレン；p-ジメチルターシャリーブチルシリルスチレンなどのアルキルシリルスチレン類、p-ジメチルフェニルシリルスチレン；p-メチルジフェニルシリルスチレン；p-トリフェニルシリルスチレンなどのフェニル基含有シリルスチレン類、p-ジメチルクロロシリルスチレン；p-メチルジクロロシリルスチレン；p-トリクロロシリルスチレン；p-ジメチルブromoシリルスチレン；p-ジメチルヨードシリルスチレンなどのハロゲン含有シリルスチレン類、\*



【0015】〔式中、 $R^2 \sim R^{13}$ は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール

\* p-トリメチルシリルジメチルシリルスチレンなどのシリル基含有シリルスチレン類などが挙げられる。本発明の方法では、上記のスチレン系モノマーの一種類を用いて重合してもよく、あるいは二種以上を用いて共重合してもよい。本発明の方法では、スチレン系モノマーを(共)重合することによって、スチレン系(共)重合体、特に高度のシンジオタクチック構造を有するスチレン系(共)重合体が得られる。さらに、本発明の方法では、得られるスチレン系(共)重合体の性質あるいは繰返し単位の連鎖におけるシンジオタクチック構造を著しく損なわない範囲で第三成分を加えることもできる。

【0012】本発明の方法では、上述したスチレン系モノマーを重合あるいは共重合するが、これらの重合あるいは共重合にあたって用いる触媒としては、

① (A) 遷移金属化合物及び (B) アルミノキサンを主成分とする触媒

② (A) 遷移金属化合物及び (C) 該遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物を主成分とする触媒

③ (A) 遷移金属化合物、(B) アルミノキサン及び (D) 有機アルミニウム化合物を主成分とする触媒あるいは

④ (A) 遷移金属化合物、(C) 該遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物及び (D) 有機アルミニウム化合物を主成分とする触媒などである。

【0013】初めに、(A) 成分である遷移金属化合物としては、周期律表IIIB, IVB, VB, VIB, VIII, ランタノイド族の金属化合物、好ましくは周期律表IVB, VIB, ランタノイド族の金属化合物、特に好ましくは周期律表IVB 族の金属化合物、とりわけTi, Zr又はHfの化合物である。(A) 成分である遷移金属化合物としては、様々なものがあるが、好ましくは下記一般式(II), (III), (IV)あるいは(V)

【0014】

〔化3〕

基、炭素数7~20のアルキルアリール基若しくはアリールアルキル基、炭素数6~20のアリールオキシ基、炭素数1~20のアシルオキシ基、アセチルアセトニル

基、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基あるいはインデニル基を示す。また、 $a$ 、 $b$ 及び $c$ は、それぞれ $0 \leq a + b + c \leq 4$ を満たす0以上の整数を示し、 $d$ 及び $e$ はそれぞれ $0 \leq d + e \leq 3$ を満たす0以上の整数を示し、 $f$ は $0 \leq f \leq 2$ を満たす0以上の整数を示し、 $g$ 及び $h$ は各々 $0 \leq g + h \leq 3$ を満たす0以上の整数を示す。更に、 $M^1$ 、 $M^2$ はチタン、ジルコニウム、ハフニウムあるいはバナジウムを示し、 $M^3$ 、 $M^4$ はバナジウムを示す。] で表わされる遷移金属化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物である。これらの遷移金属化合物の中でも、前記一般式(II)中の $M^1$ がチタンあるいはジルコニウムであるものを用いるのが好ましい。

【0016】ここで、前記式中の $R^2 \sim R^3$ で示されるもののうち、ハロゲン原子としては、具体的には塩素原子、臭素原子、沃素原子あるいはフッ素原子である。また、置換シクロペンタジエニル基は、例えば、炭素数1～6のアルキル基で1個以上置換されたシクロペンタジエニル基で、具体的には、メチルシクロペンタジエニル基；1，2-ジメチルシクロペンタジエニル基；ペンタメチルシクロペンタジエニル基などである。また、前記式中の $R^2 \sim R^3$ は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～20のアルキル基（具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、アミル基、イソアミル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基など）、炭素数1～20のアルコキシ基（具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基など）、炭素数6～20のアリール基（具体的には、フェニル基、ナフチル基など）、炭素数7～20のアリールアルキル基（具体的には、ベンジル基、フェネチル基、9-アントリルメチル基など）、炭素数1～20のアシルオキシ基（具体的には、アセチルオキシ基など）であってもよい。これら $R^2 \sim R^3$ は上記条件を具備する限り、同一のものであっても、異なるものであってもよい。

【0017】このような、前記一般式(II)～(V)で表わされる遷移金属化合物のうち、チタン化合物の具体例としては、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ( $n$ -ブトキシ)チタン、テトライソプロポキシチタン、四塩化チタン、三塩化チタン、二塩化チタン、水素化チタン、シクロペンタジエニルトリメチルチタン、シクロペンタジエニルトリエチルチタン、シクロペンタジエニルトリプロピルチタン、シクロペンタジエニルトリブチルチタン、メチルシクロペンタジエニルトリメチルチタン；1，2-ジメチルシクロペンタジエニルトリメチルチタン、ペンタメチルシクロペンタジエニルトリメチルチタン、ペンタメチルシクロペンタジエニルトリエチルチタン、ペンタメチルシクロペンタジエニルトリプロピルチタン、ペンタメチルシクロペンタジエ

ニルトリブチルチタン、シクロペンタジエニルメチルチタンジクロリド、シクロペンタジエニルエチルチタンジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルメチルチタンジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルエチルチタンジクロリド、シクロペンタジエニルジメチルチタンモノクロリド；シクロペンタジエニルジエチルチタンモノクロリド、シクロペンタジエニルチタントリメトキシド、シクロペンタジエニルチタントリエトキシド、シクロペンタジエニルチタントリプロポキシド、シクロペンタジエニルチタントリフェノキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリメトキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリエトキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリプロポキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリブトキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリフェノキシド、シクロペンタジエニルチタントリクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリクロリド、シクロペンタジエニルメトキシチタンジクロリド、シクロペンタジエニルジメトキシチタンジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルメトキシチタンジクロリド、シクロペンタジエニルトリベンジルチタン、ペンタメチルシクロペンタジエニルメチルジエトキシチタン、インデニルチタントリクロリド、インデニルチタントリメトキシド、インデニルチタントリエトキシド、インデニルトリメチルチタン、インデニルトリベンジルチタンなどが挙げられる。

【0018】また、チタン化合物のうちのビスシクロペンタジエニル置換体としては、ビス(シクロペンタジエニル)ジメチルチタン、ビス(シクロペンタジエニル)ジフェニルチタン、ビス(シクロペンタジエニル)ジエチルチタン、ビス(シクロペンタジエニル)ジベンジルチタン、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジメチルチタン、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジメチルチタン、ビス(メチルジシクロペンタジエニル)ジベンジルチタン、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジベンジルチタン、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)クロロメチルチタン、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ヒドリドメチルチタンなどが挙げられる。さらに、エチレンビス(インデニル)ジメチルチタン、エチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジメチルチタン、ジメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル)ジメチルチタンのような架橋型の配位子を含むチタン化合物も挙げられる。これらの遷移金属化合物は、ルイス塩基と錯体を形成してもよい。これらのチタン化合物のうち、スチレン系重合体部の分子量を高くする場合、アルコキシド、置換 $\pi$ 電子系配位子をもつチタン化合物が好ましい。また、分子量を低くする場合は $\pi$ 電子系配位子、ハロゲン配位子をもつチタン化合物が好ましい。

【0019】そして、前記一般式(II)～(V)で表わさ

10

20

30

40

50

\* チルアセトナートなどが挙げられる。

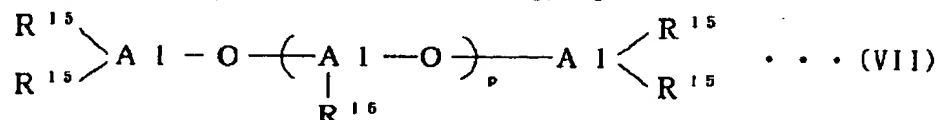
$$A \in R^{14}, \quad \dots (VI)$$

10

20

【 0 0 2 2 】

【化4】

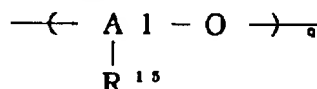


※ノキサンあるいは下記一般式(VIII)

【 0 0 2 4 】

【化5】

• • • (VIII)



を有機アルミニウム化合物と反応させる方法などがある。なお、この反応は無溶媒下でも進行するが、溶媒中で行なうことが好ましく、好適な溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、デカン等の脂肪族炭化水素あるいはベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素を挙げることができる。そして、上記の水にはアンモニア、エチルアミンなどのアミン、硫化水素などの硫黄化合物、亜磷酸エステルなどの燐化合物などが20%程度含有されているとよい。

40

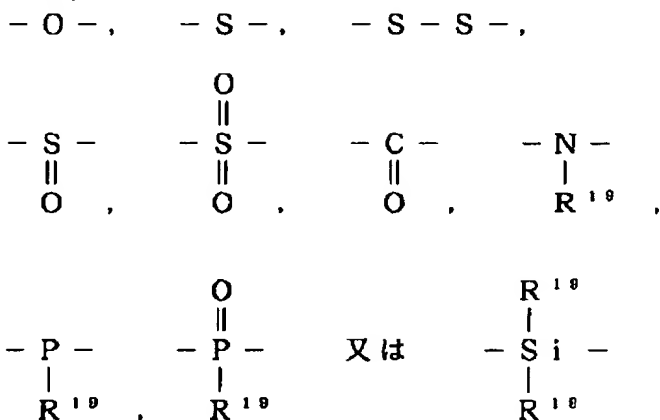
(例えばアルキルアルミノキサン)は、上記の接触反応後、含水化合物などを使用した場合には、固体残渣を濾別し、濾液を常圧下あるいは減圧下で30～200℃の温度、好ましくは40～150℃の温度で、20分～8時間、好ましくは30分～5時間の範囲で溶媒を留去しつつ熱処理することが効果的である。この熱処理にあ

50

つては、温度は各種の状況によって適宜定めれば良いが、通常は、上記範囲で行なう。一般に、30℃未満の温度では、効果が発現せず、また200℃を超えるとアルキルアルミノキサン自体の熱分解が起こり、いずれも好ましくない。そして、熱処理の処理条件により反応生成物は、無色の固体または溶液状態で得られる。このようにして得られた生成物を、必要に応じて炭化水素溶媒で溶解あるいは希釈して触媒溶液として使用することができる。

【0028】このような触媒の(B)成分として用いる有機アルミニウム化合物と縮合剤との接触生成物であるアルミノキサン、特にアルキルアルミノキサンの好適な例は、プロトン核磁気共鳴スペクトルで観測されるアルミニウム-メチル基(A1-CH<sub>3</sub>)結合に基づくメチルプロトンシグナル領域における高磁場成分が50%以下のものである。つまり、上記の接触生成物を室温下、トルエン溶媒中でそのプロトン核磁気共鳴(<sup>1</sup>H-NMR)スペクトルを観測すると、「A1-CH<sub>3</sub>」に基づくメチルプロトンシグナルはテトラメチルシラン(TMS)基準において1.0~-0.5ppmの範囲に見られる。TMSのプロトンシグナル(0ppm)が「A1-CH<sub>3</sub>」に基づくメチルプロトン観測領域にあるため、この「A1-CH<sub>3</sub>」に基づくメチルプロトンシグナルを、TMS基準におけるトルエンのメチルプロトンシグナル2.35ppmを基準に測定し高磁場成分(即ち、-0.1~-0.5ppm)と他の磁場成分(即ち、1.0~-0.1ppm)とに分けたときに、該高磁場成分が全体の50%以下、好ましくは45~5%のものが触媒の(B)成分として好適に使用できる。

\*

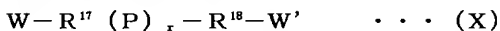


【0031】(R<sup>19</sup>は水素原子又は炭素数1~6の炭化水素基である。)を示し、W, W' は水酸基, アルデヒド基, カルボキシル基を示し、r は0又は1~5の整数を示す。)で表わされる少なくとも2個の水酸基又はアルデヒド基, カルボキシル基を有する有機化合物を加えることができる。上記一般式(X)で表わされる有機化合物の具体例としては、例えば2, 2'-ヒドロキシ-3, 3'-ジ-*tert*-ブチル-5, 5'-ジメチルジフェニルスルフィド; 2, 2'-ヒドロキシ-3, 3'-ジ

\*【0029】本発明の方法において用いる①触媒は、前記(A), (B)成分を主成分とするものであり、前記の他にさらに所望により他の触媒成分(D)を加えることができる(③触媒)。この触媒成分(D)を加えることにより触媒活性を著しく向上させることができる。ここで、この触媒成分(D)は、次の一般式(IX)



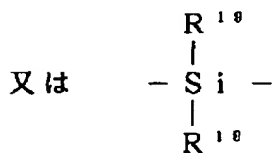
(式中、R<sup>16</sup>は炭素数1~18、好ましくは1~12のアルキル基, アルケニル基, アリール基, アラルキル基, アルコキシ基などの炭化水素基、Yは水素原子又はハロゲン原子を示す。kは1≤k≤3の範囲のものである。)で表わされる有機アルミニウム化合物である。この(D)成分である有機アルミニウム化合物としては、具体的には、トリメチルアルミニウム, トリエチルアルミニウム, トリイソブチルアルミニウム, ジメチルアルミニウムクロリド, ジエチルアルミニウムクロリド, メチルアルミニウムジクロリド, エチルアルミニウムジクロリド, ジエチルアルミニウムエトキシドなどの1種又は2種以上を挙げることができる。また、立体規則性を損なわない範囲において、一般式(X)



(式中、R<sup>17</sup>及びR<sup>18</sup>は炭素数1~20の炭化水素基、炭素数7~30の置換芳香族炭化水素基あるいは酸素, 窒素, 硫黄等のヘテロ原子を含む置換基を有する炭素数6~40の置換芳香族炭化水素基を示し、Pは炭素数1~20の炭化水素基、

【0030】

【化6】



-*tert*-ブチル-5, 5'-ジメチルジフェニルエーテルなどが挙げられる。

【0032】本発明の方法において、前記(A),

(B)成分を主成分とする①触媒を用いるにあたっては、これら各成分の割合は、各成分の種類、原料であるスチレン系モノマーの種類やその他の条件により異なり、一義的には定められないが、通常は(B)成分中のアルミニウムと(A)成分中の遷移金属(例えばチタン)との比率、即ちアルミニウム/遷移金属(モル比)

として、 $1 \sim 10^6$ 、好ましくは $10 \sim 10^4$ である。  
原料モノマーと触媒との使用割合は、適宜定めればよいが、通常はスチレン系モノマーと触媒の(B)成分であるアルミノキサン中のアルミニウムとの比率、即ちスチレン系モノマー／アルミニウム(モル比)として、 $1 \sim 10^6$ 、好ましくは $10^2 \sim 10^6$ である。

【0033】本発明の方法では、②触媒、即ち前記

(A)成分と(C)成分として前記遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物を主成分とする触媒を使用することができる。この(C)成分の前記遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物としては、その種類は必ずしも制限されないが、好ましいものとしては、カチオンと複数の基が周期律表VB族、VIB族、VIIB族、VIII族、IB族、IIB族、IIIA族、IVA族及びVA族から選ばれた元素に結合したアニオンとからなる配位錯体化合物が挙げられる。この他に本発明\*

( $[L^1-H]^+$ ),

( $[M^s X^1 X^2 \cdots X^s]^{(s-1)-}$ ),  $\cdots$  (XI)

あるいは

( $[L^2]^+$ ),

( $[M^s X^1 X^2 \cdots X^s]^{(s-1)-}$ ),  $\cdots$  (XII)

[但し、 $L^2$ は $M^t$ 、 $R^{20}R^{21}M^s$ 又は $R^{22}$ 、Cである。] [式中、 $L^1$ はルイス塩基、 $M^s$ 及び $M^t$ はそれぞれ周期律表のVB族、VIB族、VIIB族、VIII族、IB族、IIB族、IIIA族、IVA族又はVA族から選ばれた元素、 $M^t$ は周期律表のIB族、IIB族、VIII族から選ばれた金属、 $M^s$ は周期律表のVIII族から選ばれた金属、 $X^1 \sim X^s$ はそれぞれ水素原子、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、置換アルキル基、有機メタロイド基又はハロゲン原子を示し、 $R^{20}$ 及び $R^{21}$ はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基、 $R^{22}$ は炭化水素基を示す。 $t$ は $M^s$ 、 $M^t$ の原子価で1～7の整数、 $s$ は2～8の整数、 $u$ は $L^1-H$ 、 $L^2$ のイオン価数で1～7の整数、 $v$ は1以上の整数、 $i = u \times v / (s - y)$ である。] で表わされる化合物である。

【0035】上記 $L^1$ で示されるルイス塩基の具体例としては、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、テトラヒドロチオフェンなどのチオエーテル類、エチルベンゾエートなどのエステル類、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N、N-ジメチルアニリン、2，2'-ビピリジン、フェナントリンなどのアミン類、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィンなどのホスフィン類、鎖状不飽和炭化水素としてエチレン、ブタジエン、1-ペンテン、イソプレン、ペンタジエン、1-ヘキセン及びこれらの誘導体、環状不飽和炭化水素としてベン

\*の方法では、前記(A)成分、(C)成分及び(D)成分を主成分とする④触媒を用いることができる。ここで、(A)成分である遷移金属化合物としては、前記したものから適宜選定すればよいが、好ましくは、前記の一般式(II)、(III)、(IV)及び(V)で表わされる遷移金属化合物を用いればよい。更に、好ましくは、炭素数6～20のアリール基を少なくとも一つ以上有する化合物がよい。そして、(D)成分である有機アルミニウム化合物についても、前記したものの中から適宜選定すればよいが、好ましくは一般式(IX)で表わされるものを用いるとよい。

【0034】ここで、(C)成分としては、その種類は必ずしも制限されないが、下記一般式(XI)あるいは(XII)で表わされる配位錯体化合物を好適に使用することができる。

ゼン、トルエン、キシレン、シクロヘプタトリエン、シクロオクタジエン、シクロオクタトリエン、シクロオクタテトラエン及びこれらの誘導体などが挙げられる。 $M^s$ 及び $M^t$ の具体例としては、B、Al、Si、P、As、Sbなど、 $M^t$ の具体例としてはLi、Na、Ag、Cuなど、 $M^s$ の具体例としてはFe、Co、Niなどが挙げられる。 $X^1 \sim X^s$ の具体例としては、例えば、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アルコキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、n-ブトキシ基、アリールオキシ基としてフェノキシ基、2，6-ジメチルフェノキシ基、ナフチルオキシ基、炭素数1～20のアルキル基としてメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基としてフェニル基、p-トリル基、ベンジル基、ペンタフルオロフェニル基、3，5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル基、4-ターシャリーブチルフェニル基、2，6-ジメチルフェニル基、3，5-ジメチルフェニル基、2，4-ジメチルフェニル基、1，2-ジメチルフェニル基、ハロゲンとしてF、Cl、Br、I、有機メタロイド基として五メチルアンチモン基、トリメチルシリル基、トリメチルゲルミル基、ジフェニルアルシニル基、ジシクロヘキシルアンチモン基、ジフェニル硼素基が挙げられる。 $R^{20}$ 及び $R^{21}$ の置換シクロペンタジエニル基の具体例としては、メチルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基が挙げられる。



【0036】前記一般式(XI), (XII) の化合物の中で、具体的には、下記のものの特に好適に使用できる。例えば、一般式(XI)の化合物として、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリプロピルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラキス(o, p-ジメチルフェニル)硼酸トリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム、テトラキス(p-トリフルオロメチル)硼酸トリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸トリフェニルホスホニウム、  
10 テトラフェニル硼酸トリ(メチルフェニル)ホスホニウム、テトラフェニル硼酸トリス(ジメチルフェニル)ホスホニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸i-プロピルアンモニウム、テトラフェニル硼酸ジシクロヘキシルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリ(n-ブチル)アンモニウム、ヘキサフルオロ砒素酸トリエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジエチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジn-ブチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルジフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸p-ブロモ-N, N-ジメチルアニリニウムなどがある。

【0037】一方、一般式(XII)の化合物として、テトラフェニル硼酸フェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸フェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸デカメチルフェロセニウム、  
30 テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸アセチルフェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ホルミルフェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸シアノフェロセニウム、テトラフェニル硼酸銀、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸銀、テトラフェニル硼酸トリチル、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリチル、ヘキサフルオロ砒素酸銀、ヘキサフルオロアンチモン酸銀、テトラフルオロ硼酸銀などがある。

【0038】本発明の方法で用いる触媒は、前記①  
(A)成分及び(B)成分を主成分とするもの、②  
(A)成分、(B)成分及び(D)成分を主成分とするものの他に、③(A)成分及び(C)成分を主成分とするものがあり、また、他の態様として④(A)成分、  
(C)成分及び(D)成分を主成分とするものがある。  
この場合、(A)成分と(C)成分の添加割合は、特に限定されないが、(A)成分:(C)成分のモル比を、  
1:0.01~1:100、特に1:1~1:10とすることが好ましい。更に、(A)成分と(C)成分は、予め接触させ、得られた接触生成物を分離、洗浄して使用  
50

してもよく、重合系内で接触させてもよい。また、

(D)成分の使用量は、(A)成分1モルに対して通常0~100モルである。(D)成分を用いると、重合活性の向上を図ることができるが、あまり多くても添加量に相当する効果は発現しない。なお、(D)成分は、

(A)成分、(C)成分あるいは(A)成分と(C)成分との接触生成物と接触させて用いてもよい。この接触は、予め接触させてもよく、重合系内へ順次添加して接触させてもよい。そして、(C)成分の使用量は、原料モノマー/錯体形成性化合物(モル比)が1~10<sup>0</sup>、特に100~10<sup>7</sup>となることが好ましい。

【0039】本発明の方法は、初めに、前記スチレン系モノマーを、①~④のいずれかの触媒の存在下で重合もしくは共重合するが、その(共)重合にあたっては、熱可塑性重合体を原料のスチレン系モノマーに溶解あるいは炭化水素系溶媒に溶解した熱可塑性重合体の溶液中で(共)重合してポリスチレン系樹脂組成物を調製する。この結果、均一分散性に優れたポリスチレン系樹脂組成物を得ることができる。(共)重合反応系に熱可塑性重合体がスチレン系モノマーや炭化水素系溶媒に溶解していないと、得られるポリスチレン系樹脂組成物が不均一なものとなり、目的を達成することができない。ここで、均一分散性に優れたポリスチレン系樹脂組成物を得るのに用いられる熱可塑性重合体としては、様々なものがあり、スチレン系モノマーに溶解するものや炭化水素系溶媒に溶解するものであれば特に制限はない。例えば、以下に例示するものを用いることができる。先ず、ポリノルボルネン系樹脂としては、具体的には、ポリノルボルネン、ポリ(5-メチルノルボルネン)、ポリ(5-エチルノルボルネン)、ポリ(5-プロピルノルボルネン)、ポリ(5, 6-ジメチルノルボルネン)、ポリ(1-メチルノルボルネン)、ポリ(7-メチルノルボルネン)、ポリ(5, 5, 6-トリメチルノルボルネン)、ポリ(5-フェニルノルボルネン)、ポリ(5-ベンジルノルボルネン)、ポリ(5-エチリデンノルボルネン)、ポリ(5-ビニルノルボルネン)、ポリ(1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン)、ポリ(2-メチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン)、ポリ(2-エチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン)、ポリ(2, 3-ジメチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン)、ポリ(1, 2-ジヒドロジシクロペンタジエン)、ポリ(5-クロロノルボルネン)、ポリ(5-フルオロノルボルネン)、ポリ(5, 5, 6-トリフルオロ-6-トリフルオロメチルノルボルネン)、ポリ(5-クロロメチルノルボルネン)、ポリ(5-メトキシノルボ

ルネン), ポリ(5-ジメチルアミノノルボルネン), ポリ(5-シアノノルボルネン)などが挙げられる。さらに、ポリエチレン, ポリプロピレン, ポリブテン等のポリオレフィン類やこれらの共重合体を用いることができる。そして、上記のポリノルボルネン系樹脂には、これらのポリオレフィン類が含まれても差し支えない。

【0040】また、熱可塑性重合体としてのポリスチレン系樹脂としては、例えば、アタクチックポリスチレンやアイソタクチックポリスチレンをはじめ、 $\alpha$ -メチルスチレン,  $\alpha$ -エチルスチレン,  $\alpha$ -フェニルスチレン(ジフェニルスチレン)などの $\alpha$ -置換スチレン類の重合体、4-ビニルビフェニル; 3-ビニルビフェニル; 2-ビニルビフェニルなどのビニルビフェニル類の重合体、1-(4-ビニルフェニル)-ナフタレン; 2-(4-ビニルフェニル)-ナフタレン; 1-(3-ビニルフェニル)-ナフタレン; 2-(3-ビニルフェニル)-ナフタレン; 1-(2-ビニルフェニル)-ナフタレン; 2-(2-ビニルフェニル)-ナフタレンなどのビニルフェニルナフタレン類の重合体、1-(4-ビニルフェニル)-アントラセン; 2-(4-ビニルフェニル)-アントラセン; 9-(4-ビニルフェニル)-アントラセン; 1-(3-ビニルフェニル)-アントラセン; 2-(3-ビニルフェニル)-アントラセン; 9-(3-ビニルフェニル)-アントラセン; 1-(2-ビニルフェニル)-アントラセン; 2-(2-ビニルフェニル)-アントラセン; 9-(2-ビニルフェニル)-アントラセンなどのビニルフェニルアントラセン類の重合体、1-(4-ビニルフェニル)-フェナントレン; 2-(4-ビニルフェニル)-フェナントレン; 3-(4-ビニルフェニル)-フェナントレン; 4-(4-ビニルフェニル)-フェナントレン; 9-(4-ビニルフェニル)-フェナントレン; 1-(3-ビニルフェニル)-フェナントレン; 2-(3-ビニルフェニル)-フェナントレン; 3-(3-ビニルフェニル)-フェナントレン; 4-(3-ビニルフェニル)-フェナントレン; 9-(3-ビニルフェニル)-フェナントレン; 1-(2-ビニルフェニル)-フェナントレン; 2-(2-ビニルフェニル)-フェナントレン; 3-(2-ビニルフェニル)-フェナントレン; 4-(2-ビニルフェニル)-フェナントレン; 9-(2-ビニルフェニル)-フェナントレンなどのビニルフェニルフェナントレン類の重合体、1-(4-ビニルフェニル)-ピレン; 2-(4-ビニルフェニル)-ピレン; 1-(3-ビニルフェニル)-ピレン; 2-(3-ビニルフェニル)-ピレン; 1-(2-ビニルフェニル)-ピレン; 2-(2-ビニルフェニル)-ピレンなどのビニルフェニルピレン類の重合体、4-ビニル-p-ターフェニル; 4-ビニル-m-ターフェニル; 4-ビニル-o-ターフェニル; 3-ビニル-p-ターフェニル; 3-ビニル-m-ターフェニル; 3-ビニル-o-ターフェニル; 2-ビ

ニル-p-ターフェニル; 2-ビニル-m-ターフェニル; 2-ビニル-o-ターフェニルなどのビニルターフェニル類の重合体、4-(4-ビニルフェニル)-p-ターフェニルなどのビニルフェニルターフェニル類の重合体、4-ビニル-4'-メチルビフェニル; 4-ビニル-3'-メチルビフェニル; 4-ビニル-2'-メチルビフェニル; 2-メチル-4-ビニルビフェニル; 3-メチル-4-ビニルビフェニルなどのビニルアルキルビフェニル類の重合体、4-ビニル-4'-フルオロビフェニル; 4-ビニル-3'-フルオロビフェニル; 4-ビニル-2'-フルオロビフェニル; 4-ビニル-3-フルオロビフェニル; 4-ビニル-4'-クロロビフェニル; 4-ビニル-3'-クロロビフェニル; 4-ビニル-2'-クロロビフェニル; 4-ビニル-3-クロロビフェニル; 4-ビニル-4'-プロモビフェニル; 4-ビニル-3'-プロモビフェニル; 4-ビニル-2'-プロモビフェニル; 4-ビニル-3-プロモビフェニルなどのハロゲン化ビニルビフェニル類の重合体、4-ビニル-4'-トリメチルシリルビフェニルなどのトリアルキルシリルビニルビフェニル類の重合体、4-ビニル-4'-トリメチルスタンニルビフェニル; 4-ビニル-4'-トリブチルスタンニルビフェニルなどのトリアルキルスタンニルビニルビフェニル類の重合体、4-ビニル-4'-トリメチルシリルメチルビフェニルなどのトリアルキルシリルメチルビニルビフェニル類の重合体、4-ビニル-4'-トリメチルスタンニルメチルビフェニル; 4-ビニル-4'-トリブチルスタンニルメチルビフェニルなどのトリアルキルスタンニルメチルビニルビフェニル類の重合体、アセナフチレンの重合体などのスチレン系重合体が挙げられる。

【0041】そして、ポリマレイミド系樹脂としては、例えば、N-メチルマレイミド, N-エチルマレイミド, N-フェニルマレイミド, N-(2-フロルフェニル)マレイミド, N-(2-メチルフェニル)マレイミド, N-(2,6-ジメチルフェニル)マレイミド, N-(シクロヘキシル)マレイミド, N-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド, N-(4-カルボキシフェニル)マレイミドなどのN-置換マレイミド重合体などが挙げられる。

【0042】前記の各熱可塑性重合体は、任意の割合で構成される共重合体であっても差し支えない。また、これらの重合体あるいは共重合体中には、前述の触媒の活性を損なわない範囲で、アクリレート系モノマーやメタクリレート系モノマーからなる樹脂成分を含んでも問題はない。スチレン系モノマーを(共)重合するにあたって、これらの前記各熱可塑性重合体をスチレン系モノマー又は炭化水素系溶媒に溶解した熱可塑性重合体の溶液中で(共)重合させるが、ポリスチレン系樹脂組成物中

に含まれる熱可塑性重合体の割合は各種状況に応じて適宜定めればよい。通常は得られる樹脂組成物に含まれる割合が0.1～60重量%、好ましくは0.1～40重量%、特に好ましくは0.1～20重量%になるように設定される。この結果、主鎖がシンジオタクチック構造のスチレン系重合体を主とするポリスチレン系樹脂組成物を得ることができる。前記熱可塑性重合体は、使用にあたっては、スチレン系モノマーに溶解させるか、あるいは炭化水素系溶媒、例えば、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素あるいは芳香族炭化水素の中から可溶な溶媒を選定し、事前に溶解させ、水分などの不純分を十分に除去し、アルゴン、窒素などの不活性気流下に保存され、適宜使用される。ここで、熱可塑性重合体を溶解させる溶媒としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素あるいはベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの脂環式炭化水素が挙げられる。

【0043】本発明の方法でポリスチレン系樹脂組成物を製造するには、前述したように、前記スチレン系モノマーを、前記触媒①～④のいずれかの存在下で前記熱可塑性重合体をスチレン又は溶媒に溶解した溶液中で

(共)重合させる。前記スチレン系モノマーの(共)重合については、重合温度、重合時間、重合方法などについては、適宜選定すればよいが、一般には、重合温度0～120℃、好ましくは10～80℃であり、重合時間は1～10時間の範囲で選定すればよい。(共)重合方法としては、塊状重合、溶液重合、懸濁重合のいずれも可能であって、連続重合、非連続重合のいずれであってよい。ここで、溶液重合にあつては、溶媒としては、前記熱可塑性重合体を溶解させる際に使用した溶媒と同様のベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素などを使用することができ、あるいは他の溶媒を使用しても差し支えない。これらの中では脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素が好ましい。この場合、モノマー/溶媒(体積比)は任意に選択することができる。そして、得られる(共)重合体の分子量制御あるいは組成制御は、通常用いられている方法によって行えばよい。分子量制御は、例えば、(i)水素、(ii)温度、(iii)モノマー濃度などで制御することができる。また、組成制御は、例えば、(i)モノマー仕込比の変更、(ii)触媒種の選定などで可能である。

【0044】本発明の方法で製造されるスチレン系

(共)重合体は、前記触媒の存在下で(共)重合させることによって、その立体規則性が、シンジオタクチック構造を有するものを得ることができる。ここでシンジオタクチック構造とは、立体化学構造がシンジオタクチック

ク構造、即ち炭素-炭素結合から形成される主鎖に対して側鎖であるフェニル基や置換フェニル基が交互に反対方向に位置する立体構造を有するものであり、そのタクティシティーは同位体炭素による核磁気共鳴法( $^{13}\text{C}$ -NMR法)により定量される。 $^{13}\text{C}$ -NMR法により測定されるタクティシティーは、連続する複数の構成単位の存在割合、例えば2個の場合はダイアッド、3個の場合はトリアッド、5個の場合はペンタッドによって示すことができる。本発明に言うシンジオタクチック構造を有するスチレン系(共)重合体とは、スチレン系繰返し単位の連鎖において、好ましくはラセミダイアッドで75%以上、より好ましくは85%以上、若しくはラセミペンタッドで好ましくは30%以上、より好ましくは50%以上のシンジオタクティシティーを有するものを示す。しかしながら、置換基の種類等によってシンジオタクティシティーの度合いは若干変動する。本発明の製造方法により得られる(共)重合体の分子量は、重合条件により変わるが、通常重量平均分子量で5000～450万である。好ましくは1万以上のものである。そして、このようにして得られるシンジオタクチック構造を有するスチレン系(共)重合体のガラス転移温度は、96℃以上である。本発明では、スチレン系モノマーの(共)重合にあたって、前記熱可塑性重合体をスチレン又は溶媒に溶解させた溶液中で(共)重合するので、シンジオタクチック構造を有するスチレン系(共)重合体と熱可塑性重合体とが、均一に分散されている。この均一に分散されているスチレン系樹脂組成物の還元粘度(1, 2, 4-トリクロロベンゼン中、135℃で測定した濃度0.05g/デシリットルの粘度)としては、0.2～2.0デシリットル/g、好ましくは0.5～1.0デシリットル/gである。

【0045】このようにして得られたポリスチレン系樹脂組成物は、次いで、通常実施されている方法で成形される。そして、得られた成形体は、ポリスチレン系樹脂組成物から、均一に分散している前記熱可塑性重合体を除去することによって、多孔質化されたポリスチレン系多孔質(分離)材料を効率的に製造することができる。成形体から、熱可塑性重合体を除去するには、通常実施されている公知の手法を適用することができる。例えば、該熱可塑性重合体を溶解する炭化水素系溶媒を用いて抽出、洗浄及び浸出、あるいはガス状にして溶媒を吹きつけるなど様々な方法があり、適宜適用すればよい。なお、この場合熱可塑性重合体の成形体からの除去は、多孔化すればよく、必ずしも100%除去しなくてもよい。なお、ポリスチレン系樹脂組成物を用いて成形する前に、混練などの前処理を施すこともできる。この処理によって、熱可塑性重合体をより高度に分散させることができる。この混練は、通常バンバリーミキサー、単軸又は二軸押出機、ニーダー、ミキシングロールなどの熔融混練法で行われる。そして、多孔質化に際して、その

形状には、特に制限はなく、膜状物、フィルム、シート、パイプ、フィラメント、中空糸などの薄型成形体が特に好適である。さらに、ポリスチレン系樹脂組成物は、粒子（ビーズ状）に成形することで多孔質化すると、結晶性で、耐熱性、耐溶剤性に優れた多孔質ビーズを得ることもできる。

#### 【0046】

【実施例】次に、本発明を実施例及び比較例によって、更に詳しく説明する。なお、本発明は下記の実施例によって何ら制限されるものではない。

#### 実施例1

##### (1) メチルアルミノキサン調製の調製

窒素置換した内容積500ミリリットルのガラス製容器に、トルエン200ミリリットル、硫酸銅5水塩 ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 17.7g (71ミリモル) 及びトリメチルアルミニウム24ミリリットル (250ミリモル) を入れ、40℃で8時間反応させた。その後、固体成分を除去して得られた溶液から、さらにトルエンを減圧留去して触媒生成物 (メチルアルミノキサン) 6.7g を得た。このものの凝固点降下法により測定した分子量は610であった。また、特開昭62-325391号公報に基づく $^1\text{H}$ -NMR測定による高磁場成分、すなわち室温下トルエン溶液中でそのプロトン核磁気共鳴スペクトルを観測すると「 $\text{Al}-\text{CH}_3$ 」結合に基づくメチルプロトンシグナルは、テトラメチルシラン基準において1.0〜0.5ppmの範囲にみられる。テトラメチルシランのプロトンシグナル (0ppm) が「 $\text{Al}-\text{CH}_3$ 」結合に基づくメチルプロトンに基づく観測領域にあるため、この「 $\text{Al}-\text{CH}_3$ 」結合に基づくメチルプロトンシグナルをテトラメチルシラン基準におけるトルエンのメチルプロトンシグナル2.35ppmを基準にして測定し、高磁場成分 (すなわち、-0.1〜-0.5ppm) と他の磁場成分 (すなわち1.0〜0.1ppm) とに分けたときに、該高磁場成分が全体の43%であった。

##### (2) 熱可塑性重合体含有溶液の調製

熱可塑性重合体として、ポリ (ノルボルネン) ( $[\eta] = 1.94$  デシリットル/g) を用い、ポリ (ノルボルネン) 20g をトルエン200ミリリットルに溶解して、ポリ (ノルボルネン) のトルエン溶液を調製し、窒素気

流下で保存した。

(3) ポリスチレン系樹脂組成物の製造

内容積1.0リットルの攪拌機付き反応容器を窒素で十分に置換した。70℃に加熱した後、乾燥したトルエン80ミリリットル、スチレン420ミリリットルおよび

(2) で調製したポリ (ノルボルネン) のトルエン溶液を加え、触媒として、トリイソブチルアルミニウム (TIBA) 10ミリモル、(1) で得られたメチルアルミノキサン10ミリモルを加え、30分間攪拌した。次いで、1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルシクロペンタジ

エニルチタニウムトリメトキシドを50マイクロモル加え、重合反応を6時間行った。その後、メタノールを注入し、反応を停止させ、濾過後、さらに酸性メタノールを注入して重合物を洗浄し、触媒成分を分解した。減圧下で乾燥させて、120gのポリスチレン系樹脂組成物を得た。この樹脂組成物について、示差走査熱測定 (DSC) および核磁気共鳴スペクトル測定 (NMR) を行った。

##### (a) DSCによる測定

10 パーキンエルマー社製DSC-IIで測定を行った結果、融点 ( $T_m$ ) は268℃で、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) は101℃であった。

##### (b) NMRによる測定

$^{13}\text{C}$ -NMRを測定した結果、スチレン連鎖の芳香環C<sub>1</sub>炭素シグナルが145.1ppmに観測された。このシグナルから、得られたSPSの立体構造が、シンジオタクチック構造を有することが確認できた。そして、このSPSのラセミペンタッドでのシンジオタクティシティーは、94%であった。また、ポリ (ノルボルネン) の

20 含量は16.7重量%であった。

##### (4) 多孔性シートの製造

(3) で得られたポリスチレン系樹脂組成物を成形温度300℃で5.0cm×5.0cm×0.05cmのシート状に熱成形し、テストピースを作製した。次いで、ポリスチレン系樹脂組成物の製造時に使用した熱可塑性重合体の良溶媒 (トルエン) を用い、テストピースについて、80℃、4時間の洗浄を行い、メタノールで十分に洗浄した後、90℃、8時間の乾燥を行った。さらに、150℃で20分間加熱し、通常の条件下で空気にさらし、室温まで冷却してアニーリング処理し、多孔性シートを製造した。

#### 【0047】実施例2

実施例1のポリ (ノルボルネン) に代えて、ポリ ( $\alpha$ -メチルスチレン) 10g を使用した以外は、実施例1と同様に実施した。ポリスチレン系樹脂組成物の収量は105g、 $T_g$ は100℃、 $T_m$ は267℃であった。そして、 $^{13}\text{C}$ -NMRで測定したラセミペンタッドでのシンジオタクティシティーは、93%であった。また、ポリ ( $\alpha$ -メチルスチレン) の含量は9.5重量%であった。

#### 【0048】実施例3

実施例1のポリ (ノルボルネン) に代えて、ポリ [N-(4-クロロフェニル) マレイミド] 8g を使用した以外は、実施例1と同様に実施した。ポリスチレン系樹脂組成物の収量は99g、 $T_g$ は99℃、 $T_m$ は268℃であった。そして、 $^{13}\text{C}$ -NMRで測定したラセミペンタッドでのシンジオタクティシティーは、93%であった。また、ポリ [N-(4-クロロフェニル) マレイミド] の含量は6.5重量%であった。

#### 【0049】実施例4

実施例1において、重合触媒として、トリイソブチルアルミニウム30マイクロモル、テトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸トリエチルアンモニウム5マイクロモル；1，2，3，4，5-ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメチル5マイクロモルからなる触媒に変更した以外は、実施例1と同様に実施した。ポリスチレン系樹脂組成物の収量は132g、Tgは100℃、Tmは269℃であった。そして、<sup>13</sup>C-NMRで測定したラセミペンタッドでのシンジオタクティシティーは、95%であった。また、ポリ（ノルボルネン）の含量は14重量%であった。

#### 【0050】実施例5

実施例4において、ポリ（ノルボルネン）に代えて、ポリ〔N-（シクロヘキシル）マレイミド〕10gを使用した以外は、実施例4と同様に実施した。ポリスチレン系樹脂組成物の収量は123g、Tgは98℃、Tmは270℃であった。そして、<sup>13</sup>C-NMRで測定したラセミペンタッドでのシンジオタクティシティーは、96%であった。また、ポリ〔N-（シクロヘキシル）マレイミド〕の含量は7.5重量%であった。

#### 【0051】参考例

実施例1と同じ反応装置を用い、トルエン80ミリリットル、スチレン420ミリリットルで、触媒として、トリイソブチルアルミニウム3ミリモル、実施例1-

(1)で得られたメチルアルミノキサン3ミリモル；1，2，3，4，5-ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメトキシド15マイクロモルからなる触媒を用い、70℃で重合反応を4時間行った。重合反応後の処理は、実施例1と同様にした。ポリスチレン

(SPS)の収量は161gで、Tgは95℃で、Tm 30は270℃であった。そして、<sup>13</sup>C-NMRで測定したラセミペンタッドでのシンジオタクティシティーは、9\*

\* 8%であった。

#### 【0052】比較例1～3

参考例で得られたSPSと実施例1，2及び5で使用したポリ（ノルボルネン），ポリ（ $\alpha$ -メチルスチレン），ポリ〔N-（シクロヘキシル）マレイミド〕を、それぞれ実施例1，2及び5で得られたポリスチレン系樹脂組成物と同一重量組成となるように混合調製した。以下、実施例1と同様に実施した。

#### 比較例4

10 参考例で得られたSPSをポリスチレン系樹脂組成物とした。以下、実施例1と同様に実施した。

#### 比較例5

特開平2-4840号公報明細書中の実施例と同一条件で調製し、ポリスチレン系樹脂組成物とした。以下、実施例1と同様に実施した。

【0053】実施例及び比較例で得られたポリスチレン系樹脂組成物については、還元粘度を測定した。また、その性能評価として、各実施例および比較例で得られたポリスチレン系樹脂組成物を用いて、小型成形機（Custom Scientific Instrument Inc製：Model CS-183）で280℃，8分間混練し、その後押出によりストランドを成形し、また300℃で射出成形を行い試験片を作成し、熱変形温度を測定した。その結果を第1表に示す。そして、実施例1，2及び3のストランドについては、その破断面を電子顕微鏡写真（ $\times 10,000$ ）を撮影し、図1～3に示した。なお、比較例1～3のポリスチレン系樹脂組成物について、上記小型成形機で混練し、その後押出によりストランドを成形しようとしたが、混練不良のため成形できなかった。

#### 【0054】

#### 【表1】

第 1 表

	スチレン		触媒系	熱可塑性重合体	
	種 類	使用量 (ml)		種 類	添加量 (g)
実施例 1	スチレン	4 2 0	(I)	PNB	2 0
実施例 2	スチレン	4 2 0	(I)	PMS	1 0
実施例 3	スチレン	4 2 0	(I)	PCPMI	8
実施例 4	スチレン	4 2 0	(II)	PNB	2 0
実施例 5	スチレン	4 2 0	(II)	PCHMI	1 0
比較例 1	PS	8. 3	—	PNB	1. 7
比較例 2	PS	8. 1	—	PMS	1. 9
比較例 3	PS	9. 2 5	—	PCHMI	0. 7 5
参考例	スチレン	4 2 0	(I)	—	—

比較例のPS使用量：(g)

【0055】

【表2】

第 1 表 (続き①)

	収 量	添加樹脂 含量 (重量%)	還元粘度 (dl/g)	<sup>13</sup> C-NMR (%)
実施例 1	1 2 0	1 6. 7	3. 0 5	9 4
実施例 2	1 0 5	1 9. 0	2. 6 4	9 3
実施例 3	9 9	6. 5	2. 5 9	9 3
実施例 4	1 3 2	1 4. 0	2. 9 8	9 5
実施例 5	1 2 3	7. 5	2. 7 0	9 6
比較例 1	—	—	—	—
比較例 2	—	—	—	—
比較例 3	—	—	—	—
参考例	1 6 1	—	2. 0 1	9 8

【0056】

【表3】

第 1 表 (続き②)

	樹脂組成物		熱変形温度 (°C)
	T <sub>g</sub>	T <sub>m</sub>	
実施例 1	101	268	118.7
実施例 2	100	267	109.0
実施例 3	99	268	115.2
実施例 4	100	269	117.0
実施例 5	98	270	116.7
比較例 1	—	—	—
比較例 2	—	—	—
比較例 3	—	—	—
参考例	95	270	86.0

T<sub>g</sub>, T<sub>m</sub> : °C

【0057】なお、性能評価にあたり、各測定は次のようにした。

1)還元粘度：1, 2, 4-トリクロロベンゼン中、135°Cで測定した濃度0.05g/デシリットルでの粘度

2)ガラス転移温度 (T<sub>g</sub>)、融解温度 (T<sub>m</sub>) :

測定条件

①300°Cで5分間保持、②30°Cまで7°C/分で冷却、③30°Cで5分間保持、④300°Cまで20°C/分で昇温 (セカンドヒーティング) し、セカンドヒーティング時にT<sub>g</sub>, T<sub>m</sub>を求めた。

3)<sup>13</sup>C-NMR : <sup>13</sup>C-NMRから算出したラセミペンタッドでのシンジオタクティシティー

4)熱変形温度 : JIS K-7207に準拠して測定  
また、第1表中の略語は、次の通りである。

PS : 参考例で製造したポリスチレン

触媒系 :

(I) 1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメトキシド/メチルアルミノキ\*40

\*サン/トリイソブチルアルミニウム

(II) 1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメチル/テトラ (ペンタフルオロフェニル) ホウ酸トリエチルアンモニウム/トリイソブチルアルミニウム

PNB : ポリ (ノルボルネン)

PMS : ポリ (α-メチルスチレン)

PCPMI : ポリ [N- (4-クロロフェニル) マレイミド]

PCHMI : ポリ [N- (シクロヘキシル) マレイミド]

【0058】また、得られた多孔質シートについては、常法にしたがって透過水量及び保持粒子径を測定した。また、DSCにより測定した融解時の発熱量を測定した。測定結果を第2表に示す。

【0059】

【表4】

第 2 表

	良溶媒	透過水量 ( $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ )	保持粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	結晶部融解熱 ( $\text{J/g}$ )
実施例 1	トルエン	1.24	0.613	25.0
実施例 2	トルエン	1.55	0.762	25.7
実施例 3	N,N-ジメチルホルムアミド	2.88	1.420	26.0
実施例 4	トルエン	1.44	0.711	26.3
実施例 5	トルエン	2.38	1.174	26.9
比較例 4	—	~0	~0	25.2
比較例 5	—	1.80	0.913	26.5

【0060】なお、第2表において、透過水量は、圧力  $0.492 \text{ kg/cm}^2$  で測定した。また、結晶部融解熱は、第1表におけると同一条件で測定し、セカンドヒー

【0061】

【発明の効果】以上の如く、本発明では、シンジオタクチック構造を有するスチレン系（共）重合体（SPS）と熱可塑性樹脂合体が均一に分散したポリスチレン系樹脂組成物を用いるので、得られる多孔質ポリスチレン系材料は、SPSの持つ長所である機械的性質、化学的安定性等を保有し、しかも熱的性質に優れ、さらに透過性\*

に優れたものである。したがって、本発明の多孔質ポリスチレン系材料は、限外濾過膜、超精密濾過膜、逆浸透膜、イオン交換膜、ガス分離膜、透析膜など様々な分野で幅広く利用される。

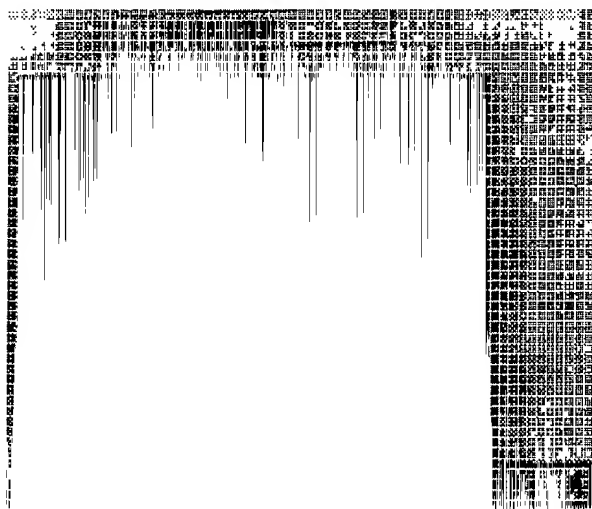
【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1で得られた樹脂組成物のストランドの破断面の顕微鏡写真である。

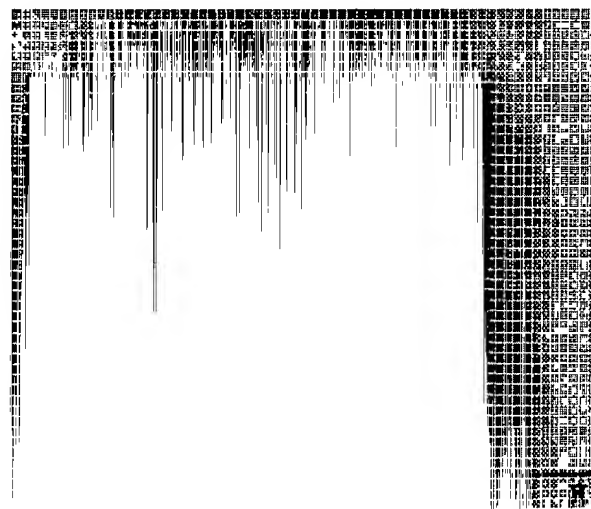
【図2】 実施例2で得られた樹脂組成物のストランドの破断面の顕微鏡写真である。

【図3】 実施例3で得られた樹脂組成物のストランドの破断面の顕微鏡写真である。

【図1】

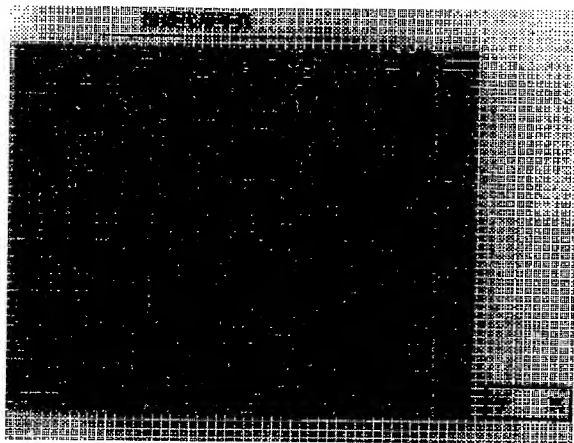


【図2】





【図3】



---

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

// C 0 8 L 25:00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

9166-4 J